

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОХИНОН И
РЕЗОРЦИНХИНОЛИНА С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ*И. И. Молодых и А. Е. Лапина*

ВВЕДЕНИЕ

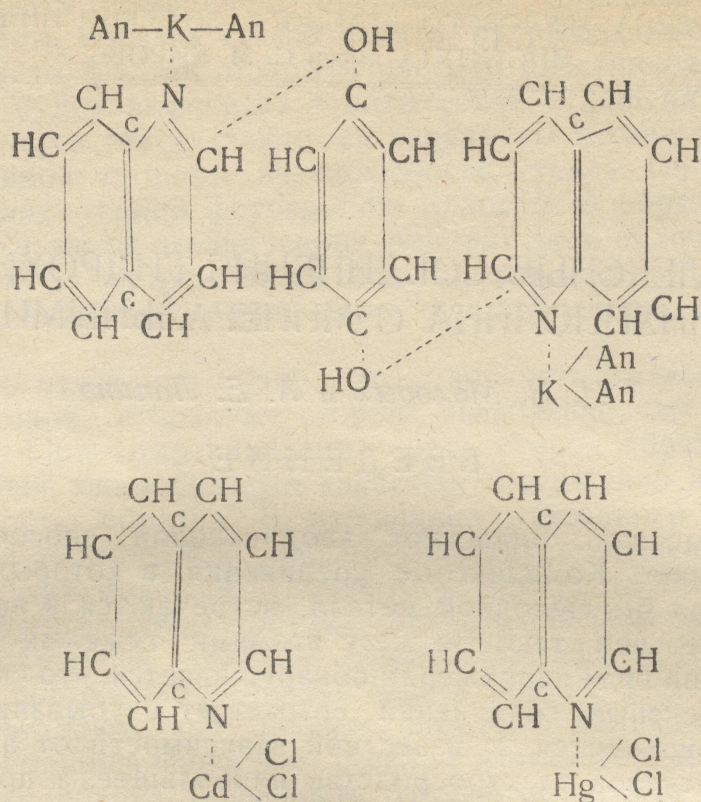
Различные металлы обладают неодинаковой способностью к комплексообразованию. Комплексные соединения, в которых роль центрального атома играл бы щелочной металл, встречаются в значительно меньшем количестве, чем таковые же с атомами тяжелых металлов в ядре. При рассмотрении ряда напряжений обнаруживается, что склонность к образованию комплексных соединений возрастает с убыванием электросродства, которое находится в известной зависимости от атомного объема. У щелочных металлов электросродство наибольшее, а поэтому они обладают тенденцией переходить непосредственно в состояние ионов, наоборот, металлы с малым объемом атома (Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt и др.) нуждаются для перехода в ионное состояние в увеличении такового, что и достигается путем образования комплекса. Комплексные соединения бывают самой различной прочности. Наряду с крайне непрочными существуют и такие, распадение которых на составляющие их компоненты требуют больших усилий. Устойчивость комплексных соединений имеет большое значение в области аналитической химии при качественном открытии и количественном определении соответствующих металлов. Несомненно, что изучение соединений, образуемых теми или иными органическими веществами с минеральными солями, имеет все большее и большее значения для развития аналитических методов работы.

Исследования в области соединений четырех-замещенных аммониев с минеральными солями дали достаточное количество подобных комплексов, но все они, являясь соединениями более или менее растворимыми в воде, не имеют практического применения. Задачей настоящей работы была попытка получения тройных комплексных соединений, обладающих трудной растворимостью.

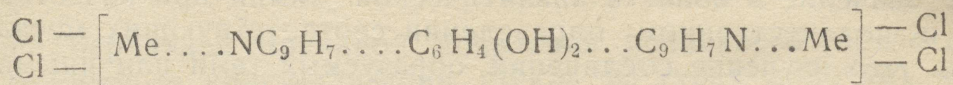
В качестве объектов для исследования служили комплексные соединения минеральных солей с усложненными третичными циклическими аминами, а именно, с гидрохинон- и резорцин-хинолином. Для полученных комплексных соединений можно предположить несколько структурных формул. Из них наиболее вероятной можно считать структуру I.

В пользу такого строения говорит факт существования солей $C_9H_7N.HgCl_2$ и $C_9H_7N.CdCl_2$, полученных в результате соединения хинолина с $HgCl_2$ и $CdCl_2$. Строение этих комплексных солей можно представить в виде формулы, изображенной на следующей странице.

Весьма вероятно, что такое же строение сохранится при присоединении минеральных солей к гидрохинонхинолину. Нужно отметить, что соединения гидрохинона с минеральными солями также имеются, но в них исходные вещества берутся в совершенно иных пропорциях, чем в комплексах с гидрохинонхинолином.



Вышеуказанная формула тем более вероятна, что азот в аммиаке и аминах чрезвычайно охотно вступает в комплексную связь с металлами, образуя соединения значительно большей прочности, чем те, в которых комплексная связь осуществляется через посредство кислорода. Внутренняя координационная сфера представляет собой катион, состоящий из металла и органической части, внешняя же—простой анион Cl'.



МЕТОД РАБОТЫ

Исходные вещества—гидрохинонхинолин и минеральные соли—измельчались, после чего приготавливались насыщенные растворы их. В качестве растворителя для гидрохинонхинолина употребляется спирт или эфир, для минеральных солей—спирт или вода. При получении комплексов были испробованы различные стехиометрические соотношения составных частей, в результате чего установлено, что соединение их происходит в отношении одной молекулы гидрохинонхинолина к 2-м молекулам минеральной соли. Комплексы получались сливанием спиртового или эфирного раствора гидрохинонхинолина с спиртовым или водным раствором минеральных солей. Полученный продукт отфильтровывался на воронке Бюхнера, промывался спиртом и эфиром, высушивался в эксикаторе, после чего подвергался анализу. Определения производились на металл и галлоид.

Для большей уверенности в результатах, полученных анализом, было проведено одно сжигание. Кроме опытов с гидрохинонхинолином, проведена серия опытов с резорцинхинолином. Последний окисляется труднее, чем гидрохинонхинолин, что можно объяснить метаположением гидроксильных групп в молекуле резорцина. Определение температур плавления производилось в капиллярах.

ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Получение исходного вещества. Исходным веществом для получения тройных комплексных соединений в данной работе был использован гидрохинонхинолин, полученный по способу Носк'а сплавлением одной молекулы гидрохинона с двумя молекулами хинолина при 100°. Полученный гидрохинонхинолин после перекристаллизации из спирта представлял собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в спирте, эфире, бензоле, толуоле, а также в минеральных кислотах, которые его разлагают на составные части. В сухом состоянии, а также в образуемых им тройных комплексных соединениях он более устойчив. Окислители переводят одну составную часть молекулы, именно, гидрохинон в хинон. При нагревании с водой расщепляется. Имеет температуру плавления = 98,5°.

С минеральными солями были получены и исследованы следующие комплексы:

1. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdI_2$ белого цвета
2. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdCl_2$ белого цвета
3. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CuCl_2$ коричневого цвета
4. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CoCl_2$ синего цвета
5. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2HgCl_2$ белого цвета
6. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2ZnCl_2$ белого цвета
7. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2SnCl_2$ белого цвета
8. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2AlCl_3$ белого цвета
9. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CrCl_3$ зеленого цвета
10. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2FeCl_3$ коричневого цвета
11. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2BiCl_3$ белого цвета

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОХИНОНХИНОЛИНА С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

№ 1. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdI_2$

Получается сливанием спиртового раствора гидрохинонхинолина с водным раствором иодистого кадмия. Выпадает в виде белого кристаллического осадка. Кристаллы довольно крупные, хорошо образованные, блестящие. Трудно растворяется в холодной воде, хорошо—в горячей и минеральных кислотах. Т. пл. 226°.

Анализ комплекса.

Определение иода (в виде AgI)

Навеска 0,2364 г,
вес иода 0,1080 г.

Процентное содержание иода

Найдено 45,64%;
вычислено 45,92%.

Определение кадмия (в виде CdSO₄)

Навеска 0,3542 г,
вес CdSO₄ 0,1298 г,
вес Cd 0,07168 г.

Процентное содержание кадмия.

Найдено 20,24%;
вычислено 20,42%.

Комплекс устойчив, на воздухе при комнатной температуре хорошо сохраняется.

№ 2. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2Cd Cl_2$.

Выделяется в виде белого кристаллического осадка при сливании спиртового раствора гидрохинонхинолина с водным раствором $Cd Cl_2$. От комплекса № 1 отличается тем, что кристаллы более мелкие, растворяются в тех же растворителях, что и комплекс № 1. В воде растворяется лучше, чем в спирте. Т. пл. 268° .

Анализ комплекса.

Определение хлора
(в виде $Ag Cl$.)

Навеска 0,1702 г,
вес $Ag Cl$ 0,1333 г,
вес Cl 0,03298 г.

Определение кадмия
(в виде $Cd SO_4$)

Навеска 0,2142 г,
вес $Cd SO_4$ 0,1204 г,
вес Cd 0,06491 г.

Процентное содержание
хлора.

Найдено 19,37%;
вычислено 19,26%.

Процентное содержание
кадмия.

Найдено 30,31%;
вычислено 30,48%.

Определение углерода и водорода
методом сжигания.

Навеска 0,2310 г,
вес CO_2 0,3261 г,
вес H_2O 0,0599 г.

вес углерода 0,08894 г,
вес водорода 0,0067 г.

Процентное содержание углерода и водорода.

Найдено: углерода 38,5%,
водорода 2,92%.

Вычислено: углерода 32,12%,
водорода 2,74%.

Азот не определялся.

№ 3. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2Cu Cl_2$.

Получается только из эфирного раствора гидрохинонхинолина и спиртового $Cu Cl_2$. Имеет коричневый цвет и резкий запах. Т. пл. 242° . Неустойчив—при действии воды меняет цвет на золотисто-желтый, показывает меньшее содержание хлора¹⁾ и имеет температуру плавления 236° . При стоянии на воздухе наблюдается появление в осадке красно-коричневых игл с зеленым блеском. Комплекс разлагается водой (подкисленной водой разлагается быстрее).

Анализ комплекса.

Определение хлора:
(в виде $Ag Cl$)

Навеска 0,1982 г,
вес $Ag Cl$ 0,1693 г,
вес Ag 0,0432 г.

Определение меди:
(в виде CuO)

Навеска 0,2012 г,
вес CuO 0,0508 г,
вес Cu 0,0405 г.

¹⁾ Очевидно, здесь происходит изменение состава.

Процентное содержание
хлора.

Найдено 22,10%;
вычислено 22,50%

Процентное содержание
меди.

Найдено 20,13%;
вычислено 20,00%

№ 4. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CoCl_2$.

Получается только из насыщенных спиртовых растворов как гидрохинонхинолина, так и $CoCl_2$. Выделяется в виде мелких светло-синих, хорошо образованных кристаллов, часть из них сразу же разлагается. Отделенные же от маточного раствора и просушенные держатся долго, не изменяясь. Плавится при температуре 245° с разложением. Водой разлагается, минеральными кислотами тоже.

Анализ комплекса.

Определение хлора
(в виде $AgCl$)

Навеска 0,2546 г
вес $AgCl$ 0,2361 г
вес Cl 0,0597 г.

Определение кобальта
(в виде $CoSO_4$)

Навеска 0,2358 г
вес Co 0,0444 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 22,94%;
вычислено 22,87%.

Процентное содержание
кобальта

Найдено 18,82%;
вычислено 18,75%.

№ 5. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2HgCl_2$.

Может быть получен из спиртового раствора гидрохинонхинолина и водного—хлорной ртути. Имеет вид белого, очень мелкого осадка. В воде трудно растворим, даже при кипячении, в спирте и эфире почти совсем не растворяется. Т. пл. 218° .

Был испробован врачом Липской как фармацевтический препарат при лечении некоторых мокнущих сыпей. Дал очень хорошие результаты.

Анализ комплекса.

Определение хлора
(в виде $AgCl$)

Навеска 0,1625 г,
вес $AgCl$ 0,1027 г,
вес Cl 0,0254 г.

Определение ртути
(в виде HgS)

Навеска 0,2052 г,
вес HgS 0,1015 г,
вес Hg 0,09048 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 15,65%;
Вычислено 15,58%.

Процентное содержание
ртути

Найдено 44,10%;
Вычислено 43,97%.

№ 6. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2ZnCl_2$.

Получается в виде прозрачных белых кристаллов при сливании концентрированных растворов (спиртовых) гидрохинонхинолина и хлористого цинка. Растворяется в слегка подкисленной воде, имеет температуру плавления 252° .

Анализ комплекса

Определение хлора (в виде AgCl)		Определение цинка (в виде ZnO)	
Навеска	0,1542 г,	Навеска	0,2250 г,
вес AgCl	0,1300 г,	вес ZnO	0,0508 г,
вес Cl	0,03486 г.	вес Zn	0,0465 г.
Процентное содержание хлора		Процентное содержание цинка	
Найдено	22,61%.	Найдено	20,68%.
Вычислено	22,49%.	Вычислено	20,72%.

№ 7. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2SnCl_2$.

Образуется в виде белого осадка при сливании спиртовых растворов компонентов. В воде растворяется с разложением. Имеет температуру плавления 258° .

Анализ комплекса

Определение хлора		Определение олова (в виде SnO ₂).	
Навеска	0,2054 г,	Навеска	0,2564 г,
вес AgCl	0,1565 г,	вес SnO ₂	0,1039 г,
вес Cl	0,0387 г.	вес Sn	0,0818 г.
Процентное содержание хлора		Процентное содержание олова	
Найдено	18,85%.	Найдено	31,90%.
Вычислено	18,95%.	Вычислено	31,82%.

2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОХИНОНХИНОЛИНА
С СОЛЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

№ 8. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2AlCl_3$.

Получается в виде игольчатых белых кристаллов при сливании спиртовых растворов гидрохинонхинолина и хлористого алюминия. Кристаллизуется через 30 часов после испарения значительного количества растворителя. Вещество представляет из себя жирную массу. Хорошо растворяется в воде, менее в спирте и совсем не растворяется в эфире. Плавится при температуре 42° .

Анализ комплекса

Определение хлора		Определение алюминия (в виде Al ₂ O ₃)	
Навеска	0,1478 г,	Навеска	0,3542 г,
вес AgCl	0,2007 г,	вес Al ₂ O ₃	0,0566 г,
вес Cl	0,04966 г.	вес Al	0,02995 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 33,6%
Вычислено 33,5%

Процентное содержание
алюминия

Найдено 8,45%
Вычислено 8,50%

№ 9. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CrCl_3$.

Образуется при сливании спиртовых растворов составных частей и последующего испарения большей части растворителя. Зеленое студнеобразное вещество. В воде легко растворяется, в спирте тоже, в эфире растворяется слабее. Кристаллизуется через 70 часов. Т. плавления 35°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2452 г,
вес AgCl 0,3146 г,
вес Cl 0,0778 г.

Определение хрома
(в виде Cr_2O_3)

Навеска 0,2748 г,
вес Cr_2O_3 0,0616 г,
вес Cr 0,04210 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 31,72%
Вычислено 31,66%

Процентное содержание
хрома

Найдено 15,34%
Вычислено 15,18%

№ 10. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2FeCl_3$.

Образуется как в эфирно-спиртовом, так и в водно-спиртовых растворах в виде вязкой темнокоричневой массы. Почти не кристаллизуется. Легко растворим в воде, в спирте и эфире слабее. Т. пл. 30°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2112 г,
вес AgCl 0,2491 г,
вес Cl 0,06152 г.

Определение железа
(в виде Fe_2O_3)

Навеска 0,3568 г,
вес Fe_2O_3 0,0827 г,
вес Fe 0,0578 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 30,6%
Вычислено 30,72%

Процентное содержание
железа

Найдено 16,20%
Вычислено 16,13%

№ 11. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2BiCl_3$.

Выделяется из спиртовых растворов гидрохинонхинолина и хлористого висмута¹⁾ в виде белого порошкообразного осадка. В воде трудно растворим даже при нагревании. В кислотах растворяется, в спирте хуже, в эфире почти не растворяется. Т. пл. 285°.

¹⁾ Во избежание гидролиза раствор был подкислен.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1236 г,
вес AgCl 0,0962 г,
вес Cl 0,0238 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 21,60%
Вычислено 21,34%

Определение висмута (в виде Bi_2O_3)

Навеска 0,2340 г,
вес Bi_2O_3 0,1095 г,
вес Bi 0,0982 г.

Процентное содержание
висмута

Найдено 41,98%
Вычислено 41,72%

Кроме вышеописанных комплексов были получены комплексные соли гидрохинонхинолина с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_4 , CuBr_2 , CuSO_4 , но исследование таковых не производилось.

3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕЗОРЦИНХИНОЛИНА С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ.

Резорцинхинолин также, как и гидрохинонхинолин, был получен по способу Носк'а. Он представляет собой белое кристаллическое вещество, легко растворяющееся в воде и спирте, с температурой плавления 85° .

С резорцинхинолином были получены следующие комплексы:

1. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{CdCl}_2$ белого цвета
2. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ белого цвета
3. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCl}_2$ синего цвета
4. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{BiCl}_3$ белого цвета
5. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCl}_2$ темнооливкового цвета

№ 1. Комплекс $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CdCl}_2$.

Получается также, как и комплекс хлористого кадмия с гидрохинонхинолином. Свойства, растворимость и цвет такие же, разница лишь в температуре плавления, равной в этом случае 282° .

Анализ комплекса

Анализ на хлор

Навеска 0,3016 г,
вес AgCl 0,2381 г,
вес Cl 0,0588 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 19,41%
Вычислено 19,26%

Анализ на кадмий (в виде CdSO_4)

Навеска 0,1489 г,
вес CdSO_4 0,0837 г,
вес Cd 0,0451 г.

Процентное содержание
кадмия

Найдено 30,25%
Вычислено 30,48%

№ 2 Комплекс $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$.

Способ получения и свойства те же, что и у соответствующего комплекса гидрохинонхинолина. Температура плавления 218° .

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,3434 г,
вес AgCl 0,2790 г,
вес Cl 0,0539 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 15,71%
Вычислено 15,58%

Определение ртути (в виде HgS)

Навеска 0,2130 г,
вес HgS 0,1139 г,
вес Hg 0,0994 г.

Процентное содержание ртути

Найдено 43,90%
Вычислено 43,97%

№ 3. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Co C_2$.

Так же, как и при образовании кобальтового комплекса с гидрохинон-хинолином, наблюдается неполное соединение веществ. Растворяется в воде и труднее в спирте и эфире. Температура плавления 280°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1988 г,
вес Ag Cl 0,1846 г,
вес Cl 0,0457 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 23%
Вычислено 22,87%

Определение кобальта (в виде $CoSO_4$)

Навеска 0,1420 г,
вес $CoSO_4$ 0,0711 г,
вес Co 0,0271 г.

Процентное содержание кобальта

Найдено 19,1%
Вычислено 18,75%

№ 4. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Bi Cl_3$.

По своим свойствам не отличается от соответствующего комплекса с гидрохинонхинолином, только температура плавления выше, а именно = 300°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2673 г,
вес Ag Cl 0,2340 г,
вес Cl 0,0580 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 21,73%
Вычислено 21,34%

Определение висмута (в виде Bi_2O_3)

Навеска 0,2178 г,
вес Bi_2O_3 0,10200 г,
вес Bi 0,0914 г.

Процентное содержание висмута

Найдено 42,00%
Вычислено 41,72%

№ 5. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Cu Cl_2$.

Комплекс получается при тех же условиях, как и с гидрохинонхинолином, т. е. сливанием эфирного раствора резорцинхинолина с спиртовым раствором $CuCl_2$. Выделяется в виде осадка оливкового цвета. Разлагается водой. Температура плавления 255° .

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1982 г,
вес $AgCl$ 0,182 г,
вес Cl 0,0446 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 22,53%
Вычислено 22,49%

Определение меди

Навеска 0,1402 г,
вес CuO 0,0356 г,
вес Cu 0,0284 г.

Процентное содержание меди

Найдено 20,21%
Вычислено 19,77%

ВЫВОДЫ

1. Исследованы тройные комплексы гидрохинон- и резорцин-хинолина с минеральными солями. Установлены их формулы: с солями двухвалентных металлов — $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Me X_2$ и трехвалентных металлов — $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Me X_3$.

2. Резорцинхинолин труднее окисляется и устойчивее гидрохинонхинолина, поэтому и комплексы первого с минеральными солями устойчивее соответствующих комплексов второго.

3. Большинство полученных соединений малорастворимы в воде. Особенно труднорастворимыми являются комплексы с хлоридами ртути, висмута и кадмия.

4. Гидрохинон- и резорцин-хинолин, а также их комплексы с минеральными солями разлагаются водой при кипячении, легче при подкислении, на составляющие их компоненты.

5. Температуры плавления комплексов с солями двухвалентных значительно выше, чем комплексов с солями трехвалентных металлов (Al, Fe, Cr).

6. Соединения гидрохинон- и резорцин-хинолина с солями ртути обладают сильно выраженными антисептическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернер, А.—Новые воззрения в области неограниченной химии, 1936 г.
Носк, В.—16, 886. 1883 г.
Wöhler, A.—69, 246. 1849 г.
Hoffmann, — A. 47, 83. 1843 г.
Pfeffer.—Organische Molekülverbindungen.